



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 38 468 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 09 J 5/06
C 09 J 163/00
C 09 J 11/00
F 16 B 11/00
// C09J 163/04,
11/06,11/04,B32B
15/04,18/00,7/12

②1 Aktenzeichen: 195 38 468.7
②2 Anmeldetag: 16. 10. 95
④3 Offenlegungstag: 17. 4. 97

DE 195 38 468 A 1

⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦2 Erfinder:
Bayer, Heiner, Dr.rer.nat., 82140 Olching, DE;
Plundrich, Winfried, 82110 Germering, DE;
Wipfelder, Ernst, Dr.rer.nat., 81673 München, DE;
Zapf, Lothar, Dr.rer.nat., 63755 Alzenau, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
EP 05 04 569 A2
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,
2. Aufl. 1986, Vol. 6;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Verkleben von Werkstücken und damit hergestellter Verbund

⑤7 Zum flächigen Verkleben von Werkstücken gleichen oder unterschiedlichen Materials aus Keramik oder Metall wird ein Klebstoff auf Epoxidharzbasis vorgeschlagen, welcher sowohl UV- als auch thermisch härtbar ist. Mit Klebstoff zusammengefügte Werkstücke können mit UV-Licht schnell angehärtet und damit fixiert und schließlich thermisch ausgehärtet werden. Die so hergestellten Klebeverbünde sind für Hochtemperaturanwendungen geeignet, wo hohe Scherfestigkeit gefordert wird.

DE 195 38 468 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 97 702 016/442

8/25

Beschreibung

In vielen Bereichen der Technik werden Werkstücke bereits ausschließlich durch Verkleben verbunden oder befestigt. Verdrängt werden dadurch herkömmliche Befestigungsverfahren wie Schweißen, Löten, Schrauben oder dgl. Für die stetig wachsenden Einsatzbereiche sind Klebstoffe erforderlich, die den unterschiedlichsten Anforderungen genügen müssen.

Spezielle Klebstoffe können für spezielle Werkstoffe oder für eine spezielle Umgebung erforderlich sein; der eine Klebestelle bzw. ein verklebtes Werkstück ausgesetzt ist. Solche äußeren Bedingungen können starke Temperaturwechsel, hohe Temperaturen sowie eine feuchte oder chemisch aggressive Umgebung sein. Auch die Funktionstüchtigkeit oder Handhabbarkeit des verklebten Werkstückes kann Anforderungen an die Klebestelle bezüglich Festigkeit, Elastizität, thermischer Ausdehnung sowie elektrischer oder thermischer Leitfähigkeit stellen. Wichtig ist auch die Handhabbarkeit des Klebstoffes, insbesondere dessen Viskosität, dessen Lagerbeständigkeit, Topfzeit, Härtungsgeschwindigkeit, Härtungsbedingungen und die Anzahl der zur Herstellung des Klebstoffs erforderlichen Klebstoffkomponenten.

Für bestimmte Hochtemperaturanwendungen ist ein Klebstoff erforderlich, mit dem eine flächige Verklebung von metallischen und/oder keramischen Werkstoffen möglich ist, wobei die Klebestelle auch bei Temperaturen von ca. 160° noch eine ausreichend hohe Scherfestigkeit aufweist. Dafür werden bislang thermisch härtbare Zwei-Komponenten-Harze verwendet. Nachteilig dabei ist, daß zu verklebende Werkstücke nach dem Zusammenfügen bis zur Anhärtung mechanisch fixiert werden müssen, um eine positionsgenaue Verklebung zu erhalten. Erschwert wird dies durch die Tatsache, daß der thermisch härtbare Klebstoff beim Erhitzen auf die Härtungstemperatur zunächst eine Viskositätserniedrigung zeigt, die ein Verrutschen des Werkstücks begünstigt. Ein positionsgenau Verkleben mehrerer Werkstücke gleichzeitig auf komplizierten Oberflächen, insbesondere konkaven oder konvexen ist dadurch erschwert, führt zu langen Taktzeiten der entsprechenden Apparaturen und ist für eine automatische Fertigung mit hohen Stückzahlen nicht geeignet. Eine sukzessive thermische Härtung zur Wiederfreigabe einer Positionier- und Fixiereinrichtung kann bei massiven Bauteilen mit z. B. hoher Wärmekapazität energie- und zeitaufwendig sein.

Aus der EP-A 0 504 569 sind Reaktionsharze auf Epoxidbasis bekannt, die sowohl durch UV-Bestrahlung kationisch photoinitiert als auch thermisch härtbar sind. Mit diesen Reaktionsharzen ist eine schnelle UV-initiierte Härtung möglich, wobei an lichtabgeschatteten Bereichen eine thermische Nachhärtung durchgeführt werden kann. Den Epoxidharzformulierungen dieser EP-A 0 504 569 fehlt es jedoch an einer ausreichenden Hochtemperaturfestigkeit, die durch die beschriebenen Systeme mit cycloaliphatischen Epoxidharzen nicht gegeben ist.

Klebstoffe, die unter UV-Strahlung radikalisch härtbar sind, zeigen ungenügende Haftung und mangelnde Temperaturstabilität.

Schmelzklebstoffe sind ebenso wegen mangelnder Temperaturbeständigkeit nicht einsetzbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum Verkleben metallischer oder keramischer Werkstücke anzugeben, welches auch auf gekrümmten oder überhängenden Oberflächen einfach und schnell durchzuführen ist, und welches zu einer temperaturstabilen Klebestelle führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sowie ein damit erzeugter Werkstückverbund sind den weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Klebstoff auf Epoxidharzbasis verwendet, der einen dualen Härtungsmechanismus aufweist. UV-initiiert zeigt er eine kationische Härtung, die innerhalb weniger Sekunden zur Gelierung des Klebstoffs führt. Die Werkstücke werden daher mit Hilfe einer Klebstoffschicht zusammengefügt, entsprechend einer Positionsvorgabe ausgerichtet und mit UV-Licht angehärtet. Dabei können selbst flächige Verklebungen von metallischen oder keramischen Werkstücken sicher und schnell fixiert werden, obwohl deren Klebestellen zum großen Teil gegenüber dem UV-Licht abgeschattet sind. Der Klebstoff läßt sich in unterschiedlichen Schichtdicken aufbringen und ist auch als hoch gefülltes System in hohen Schichtdicken vollständig härtbar, obwohl das UV-Licht dort nur in den obersten Schichtbereichen absorbiert wird.

Soll ein Verbund von mehr als zwei Werkstücken erzeugt werden, so können nach der Fixierung zumindest einer Klebestelle noch weitere Werkstücke angefügt und fixiert werden. Eine Fixiervorrichtung für die zuerst aufgetragenen Werkstücke kann entfallen. Der fertige Verbund von zumindest zwei Werkstücken wird anschließend thermisch ausgehärtet. Auch bei Verklebungen auf stark geneigten, gekrümmten oder gar überhängenden Oberflächen ist die Fixierung durch UV-Bestrahlung ausreichend, daß sich die relative Position der verklebten Werkstücke auch beim Aufheizen auf die Härtungstemperatur nicht verändert. Die Fixierung ist auch dann ausreichend stabil und positionsgenau, wenn zusätzliche Kräfte auf die verklebten bzw. fixierten Werkstücke einwirken. Dieser Fall wird beispielsweise bei der Verklebung von Magneten beobachtet, die über kurze Abstände mit magnetischen Anziehungs- und Abstoßungskräften aufeinander einwirken.

Der im Klebstoff enthaltene thermische Initiator garantiert dabei ein vollständiges und gleichmäßiges Aushärten der Klebestelle.

Für das Verfahren wird ein Epoxidharz mit einem Initiatorsystem verwendet, wie es z. B. aus der EP-A 0 504 569 bekannt ist. Mit den erfindungsgemäß in der Harzmatrix enthaltenen Harzkomponenten wird eine überraschende Temperaturstabilität der erzeugte Klebeverbindung erzielt. Diese thermische Stabilität umfaßt eine thermisch chemische Stabilität, die nach DIN Vorschriften durch thermische Auslagerung bei hohen Temperaturen und den danach bestimmten Gewichtsverlust ermittelt wird.

Der erfindungsgemäße Klebstoff bzw. damit erzeugte Formkörper zeigen nach einer Auslagerung über ca. 4 Wochen bei 250°C einen nur geringen Gewichtsverlust von 5 bis 6%. In einigen Ausführungsbeispielen wird diese Auslagerung bei Klebestellen mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff durchgeführt. Selbst nach 4 Wochen bei 250°C wird eine gut Scherfestigkeit von noch mehr als 25 N/mm² gefunden (gemessen bei 25°C). Ein für

Hochtemperaturanwendungen bereits bekannter thermisch härthbarer Klebstoff zeigt demgegenüber bei diesen Bedingungen einen Gewichtsverlust von über 13%. Klebstoffe auf cycloaliphatischer Epoxidharzbasis wie in der erwähnten EP-A 0 504 569 zeigen ebenfalls einen Gewichtsverlust von über 12%, der ein Zeichen mangelnder Temperaturbeständigkeit ist.

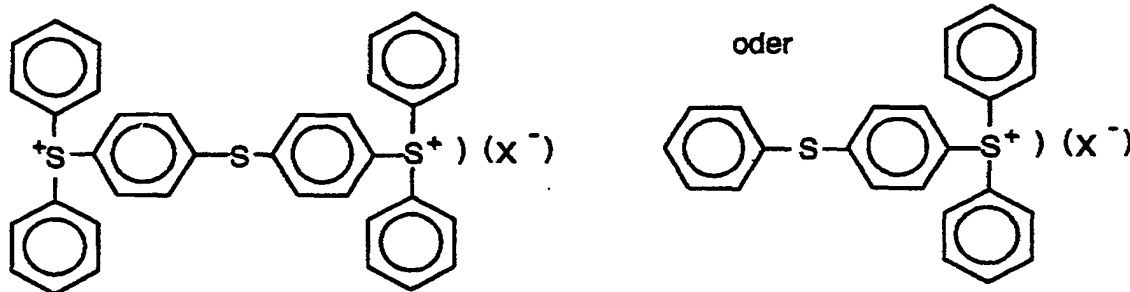
Darüber hinaus ergeben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Klebestellen bei 160°C (Meßtemperatur) eine Scherfestigkeit von mindestens 5 N/mm².

Der Klebstoff ist auch bei Raumtemperatur mit bekannten Applikationsverfahren verarbeitbar. Diese einfache Verarbeitbarkeit ist auch bei einem Füllstoffgehalt von über 45% gewährleistet. Wird dazu ein Füllstoff auf Quarzbasis ausgewählt, wird gleichzeitig eine Klebestelle mit einem nur geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten erhalten, die zu einer spannungsarmen Verklebung führt.

Das erfindungsgemäß als Klebstoff verwendete Reaktionsharzsystem umfaßt als Hauptkomponente A 30–90 Gewichtsprozent, vorzugsweise 50–70 Gewichtsprozent eines mehrfunktionellen Epoxids. Dieses besteht vorzugsweise zu 100 bis 50% aus Epoxy-Phenolnovolak. Als weitere Bestandteile der Komponente A können aromatische Tri- und Tetraepoxide dienen, beispielsweise auf der Basis von Glycidylethern phenolischer Aromaten mit Naphthylstrukturen. Als Komponente B enthält das Reaktionsharzsystem 5–50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 30 Gewichtsprozent eines cycloaliphatischen Mono- oder Divinylethers. Diese Komponente dient zur Reaktivverdünnung, ist also im Harz viskositätserniedrigend, wirkt beschleunigend auf die Härtung und beeinträchtigt nicht die Temperaturstabilität.

Als ggf. verzichtbare weitere Komponente C ist zu 0 bis 25 Gewichtsprozent ein Diglycidylether auf der Basis eines aromatischen Bisphenols enthalten, der ebenfalls zur ggf. erforderlichen Viskositätserniedrigung des Klebstoffs dient.

Das Initiatorsystem umfaßt als Komponente D einen thermischen Initiator z. B. auf der Basis eines Thiolaniumsalzes und als Komponente E einen UV-initiiert Kationen freisetzenden Photoinitiator. Vorzugsweise sind dazu Triarylsulfoniumsalze mit komplexen nicht basischen Anionen geeignet:



$X = PF_6, AsF_6, SbF_6.$

Als Komponenten F, G und H können für Reaktionsharze übliche reaktive oder elastifizierende Zusatzstoffe ebenso wie Füllstoffe und Hilfsstoffe wie z. B. Haftvermittler, Thixotropierungsmittel, Verlaufshilfsmittel, Farbstoffe oder dgl. mehr enthalten sein.

Der für eine spannungsarme Verklebung von insbesondere Metallen im Klebstoff erforderliche Füllstoff ist aus Quarzglas oder Quarzmehl ausgewählt. In bevorzugten Ausführungsbeispielen wird im Klebstoff ein Füllstoffanteil von bis zu 30 Gewichtsprozent verwendet. Vorteilhaft verhalten sich silanisierte Füllstoffe.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die folgenden weiteren Vorteile erzielt:

Die kationisch verlaufende UV-Härtung in Kombination mit dem thermischen Initiator und der thermischen Nachhärtung ergibt hochtemperaturstabile und sehr gut haftende Klebstoffe. Der ausgehärtete Klebstoff zeigt auch bei unterschiedlicher Bestrahlung aufgrund abgeschatteter Zonen einheitliche Formstoffeigenschaften.

Nach Abmischung der unterschiedlichen Bestandteile des Klebstoffs wird eine einkomponentige Masse erhalten, die in flüssiger Form zumindest 6 Monate bei Raumtemperatur lagerungsfähig ist. Dies macht sie zusammen mit der relativ niedrigen Viskosität besonders verarbeitungsfreundlich.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und den dazugehörigen vier Figuren näher erläutert.

Die Fig. 1 bis 4 zeigen in schematischer Darstellung die Verklebung mehrerer Werkstücke auf einem Träger.

Ausführungsbeispiele

In der folgenden Tabelle werden die Zusammensetzungen von 10 erfindungsgemäßen Klebstoffmischungen V1 bis V10 in Masseteilen angegeben, wobei jedes der Ausführungsbeispiele in jeweils identischem Anteil als Komponente D 0,5 Masseteile S-Benzylthiolaniumhexafluorantimonat (PI55, Aldrich), als Komponente E 1,0 Masseteile Diphenyl-4-thiophenoxyphenylsulfoniumhexafluoroantimonat (Cyracure UVI-6974, UCC) und als Komponente H 0,6 Masseteile Dynasylan-Haftvermittler 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (Glymo, Hüls) enthält.

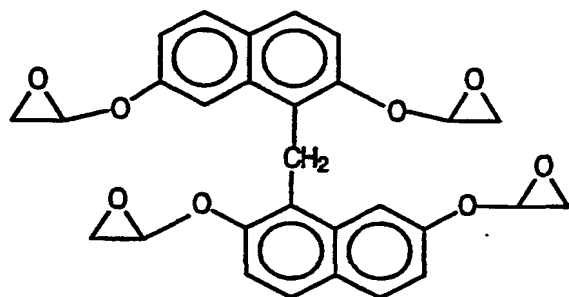
Zusammensetzungen der Klebstoffe gemäß den Ausführungsbeispielen VI bis V10:

•Versuch Nr.:	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10
Komponente A: EPN	75	100	100	100	66	75	75	75	60	75
TGE					34				20	
Komponente B: CHVE	30	30	20	30	30	30	30	30	25	30
Komponente C: DGE	25					25	25	25	20	25
Komponente F: PhH				5			5			
Mel						1,5				
PE								5		
CTB									10	30
Komponente G: QGM	40	40	40	40	40	40	40	40	30	40

Dabei bedeuten

EPN: Epoxyphenolnovolakharz (DEN438, Dow)

TGE: aromatischer Tetraglycidylether (EXA4700, Dainippon Ink)



CHVE: 1,4 Cyclohexandimethyldivinylether (CHVE, ISP)

DGE: Diglycidylether von Bisphenol F (PY306, Ciba Geigy)

PhH: Phenoxyharz (Rütapox 0723, Bakelite)

Mel: Melamin (MERCK-Schuchardt)

PE: trifunktioneller Polyether (Voranol CP4755, Dow)

CTB: carboxyl-terminiertes Polybutadien (2000X162, Goodrich)

QGM: Quarzgutmehl (Silbond FW 100 EST, Quarzwerke Frechen)

Die Komponenten A bis F sowie H werden vermischt und ineinander gelöst. Anschließend wird als Komponente G das epoxysilanbehandelte Quarzgutmehl zugegeben und eingerührt.

Die erhaltenen Klebstoffmischungen sind nun einsatzfähig und bei Raumtemperatur mindestens 6 Monate lagerfähig. Sie weisen eine Viskosität bei 25°C von 5000 bis 70000 mPas auf. Die Glasübergangstemperaturen der gehärteten Formstoffe liegen über 150°C.

In einem Anwendungsbeispiel sollen mehrere Werkstücke aus Selten-Erd-Dauermagnetwerkstoff auf einem metallischen Träger aufgeklebt werden.

Fig. 1: Auf einem metallischen Träger 1 wird im Bereich einer Klebestelle 2 eine Klebstoffschicht 3 aufgebracht, beispielsweise durch einen Dispenser. Die Klebstoffmenge ist bevorzugt so zu wählen, daß nach dem Aufsetzen des Werkstücks ein seitlicher Wulst entsteht.

Fig. 2: Auf die Klebstoffschicht 3 wird nun ein flaches Werkstück 4 aus z. B. einem Selten-Erd-Dauermagnetwerkstoff aufgesetzt und gemäß einer vorgegebenen gewünschten Position ausgerichtet. Mit Hilfe einer UV-Lampe wird für wenige Sekunden eine UV-Bestrahlung 5 mit einer Bestrahlungsstärke von ca. 50 mW/cm² im UV-A-Bereich durchgeführt. Nun ist das Werkstück 4 fixiert und zusätzlich auch durch den vorstehenden Wulst gegen ein Verrutschen gesichert.

Fig. 3: Durch Wiederholen der genannten Schritte werden durch weiteres Aufbringen von Klebstoff auf die Klebestellen 21 bis 25, Aufsetzen weiterer Werkstücke 41 bis 45 und Anhärten der Klebstoffschichten mit einer UV-Lampe die weitere Werkstücke auf dem metallischen Träger 1 fixiert. Dabei bleiben auch Werkstücke mit magnetischer Abstoßung an der vorgesehenen Position.

Fig. 4: In einem weiteren Ausführungsbeispiel werden die Werkstücke 61 bis 66 entlang des Umfangs einer Welle oder eines Rohres 5 verfahrensgemäß aufgebracht. Beim Drehen des runden Teiles 5 fallen die erfindungsgemäß fixierten Teile nicht ab.

Zum vollständigen Aushärten der Klebestellen wird der Träger 1 bzw. die Welle 5 mit den darauffixierten

Werkstücken 4 (bzw. 41 bis 45 oder 61 bis 66) einer thermischen Behandlung unterzogen. Die Härtung kann in zwei Stufen durchgeführt werden, wobei die Temperatur zunächst beispielsweise zwei Stunden bei 120°C und dann zwei Stunden bei 160°C gehalten wird. Danach sind die Klebestellen vollständig ausgehärtet, so daß die Werkstücke 4 mit der gewünschten Scherfestigkeit auf dem Träger 1 haften. Natürlich können auch andere anpaßte Härtingsbedingungen gewählt werden.

Die Verbundfestigkeit wird bis zu einer Temperatur von 160°C geprüft. Mit den Klebstoffmischungen können Klebeverbindungen erhalten werden, die zumindest bis zu 160°C und meist auch darüber eine Scherfestigkeit von zumindest 5 N/mm² aufweisen. Eine gute Scherfestigkeit bleibt auch erhalten, wenn auf die Klebung über mehrere Wochen eine Temperatur von 250°C einwirkt.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffmischungen und die damit erzeugten Verbünde sind also optimal sowohl für einen Hochtemperatureinsatz als auch für Anwendungen mit hoher mechanischer Belastbarkeit der Klebestelle geeignet. Eine bevorzugte Anwendung ist beispielsweise die genannte Verklebung von Werkstücken aus Dauermagnetwerkstoff auf einer zylindrischen Achse zur Herstellung von berührungsfreien Magnetkupplungen, wie sie insbesondere in Pumpen für heiße flüssige Medien Verwendung finden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur flächigen Verklebung von Werkstücken gleichen oder unterschiedlichen Materials aus Keramik oder Metall,

– bei dem ein thermisch und UV-initiiert härtbarer Klebstoff verwendet wird, welcher die folgenden Bestandteile umfaßt:

- A) 30 bis 90% eines hochfunktionellen aromatischen Epoxids
- B) 5 bis 50% eines cycloaliphatischen Mono- oder Divinylethers
- C) 25 bis 0% eines Diglycidylethers auf der Basis eines aromatischen Bisphenols
- D) einen latenten thermischen Initiator
- E) einen UV- initiiert Kationen freisetzenden Photoinitiator und
- F) G) und H) wahlweise für Reaktionsharze übliche Zusatzstoffe

– bei dem die Werkstücke mit einer Schicht eines Klebstoffs zusammengefügt und ausgerichtet werden

– bei dem die Werkstücke durch Anhängen des Klebstoffs mit UV-Licht fixiert werden und

bei dem der Klebstoff thermisch nachgehärtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Klebstoff verwendet wird, dessen Bestandteil A zu mindestens 50% aus einem Phenolnovolakepoxid besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem ein Klebstoff verwendet wird, der zusätzlich enthält

G) bis 60% eines Füllstoffs auf der Basis von Quarzgut oder Quarzmehl.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem vor dem thermischen Aushärten durch Wiederholung der ersten beiden Schritte zumindest ein weiteres Werkstück an die ersten beiden Werkstücke angefügt und fixiert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Anhängung mit UV-Licht innerhalb weniger Sekunden und die thermische Nachhärtung bei maximal 160°C erfolgt.

6. Geklebter Verbund zumindest zweier massiver Werkstücke gleichen oder unterschiedlichen Materials aus Metall oder Keramik mit flächiger und lichtabgeschatteter Klebestelle, bei dem die verklebten Werkstücke bei 160°C eine Scherfestigkeit von $\geq 5 \text{ Nmm}^{-2}$ aufweisen und bei der der Klebstoff folgende Bestandteile umfaßt:

- A) 30 bis 90% eines hochfunktionellen aromatischen Epoxids
- B) 5 bis 50% eines cycloaliphatischen Mono- oder Divinylethers
- C) 25 bis 0% eines Diglycidylethers auf der Basis eines aromatischen Bisphenols
- D) einen latenten thermischen Initiator
- E) einen UV- initiiert Kationen freisetzenden Photoinitiator und
- F), G) und H) wahlweise für Reaktionsharze übliche Zusatzstoffe.

7. Verbund nach Anspruch 6, bei dem der Klebstoff zusätzlich enthält

G) bis 60% eines grobteiligen Füllstoffs auf der Basis von Quarzgut oder Quarzmehl.

8. Verbund nach einem der Ansprüche 6 oder 7, bei dem Werkstücke aus einem Dauermagnetwerkstoff mit einem metallischen Träger verbunden sind.

9. Verwendung eines Verbunds nach Anspruch 7 oder 8 in einem Temperaturbereich bis 250°C.

10. Verwendung eines Verbunds nach Anspruch 7 oder 8 als Bestandteil einer berührungsfreien Magnetkupplung.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG 1

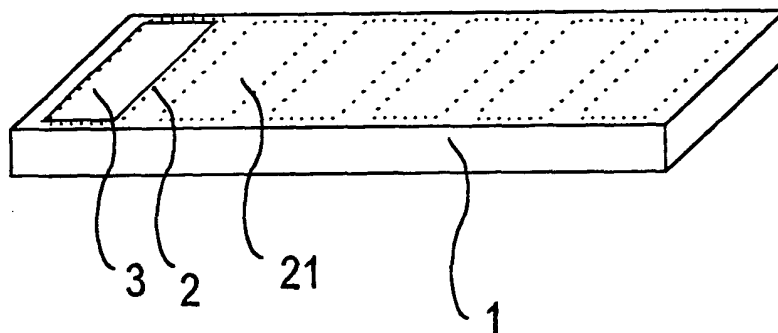


FIG 2

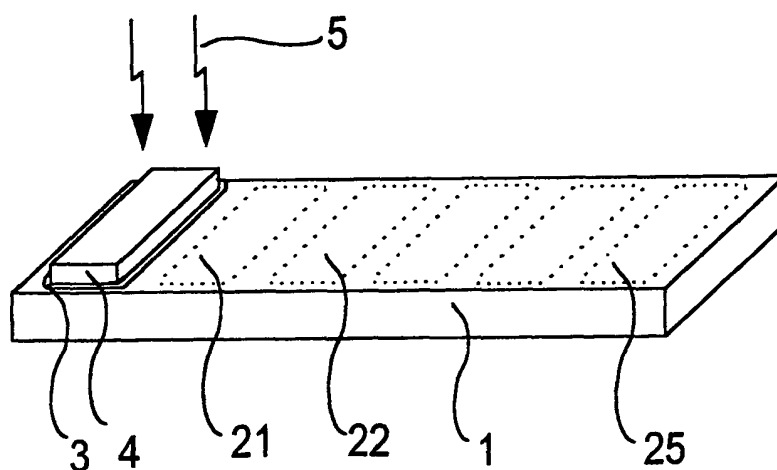


FIG 3

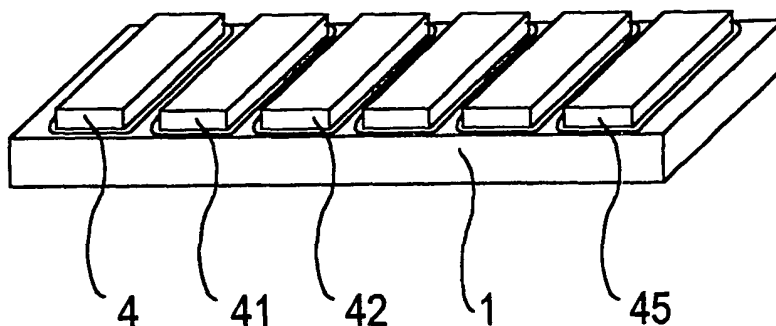


FIG 4

